

PCT/JP 2004/011203

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月29日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-203271
[ST. 10/C]: [JP2003-203271]

出 願 人
Applicant(s): オーセラ株式会社

REC'D 07 OCT 2004

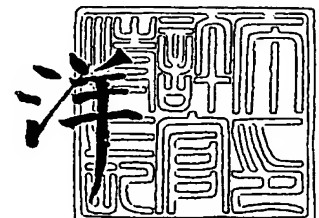
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3085684

【書類名】 特許願
【整理番号】 OC-2
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 F01N 3/08

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市上荘町国包785-1

【氏名】 福田 勉

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市檜島町目川52番地 朝日プラザ向島南1
05号

【氏名】 福田 匡洋

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県加古川市上荘町国包785-1

【氏名】 福田 匡晃

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市菟道門ノ前31-1 パデション三室戸1
20号

【氏名】 横尾 俊信

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市五ヶ庄官有地京大職員宿舎1棟113号

【氏名】 高橋 雅英

【特許出願人】

【識別番号】 592193753

【氏名又は名称】 福田 勉

【特許出願人】

【識別番号】 595044029

【氏名又は名称】 福田 匡洋

【特許出願人】

【識別番号】 599147115

【氏名又は名称】 福田 匡晃

【特許出願人】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番19号

【氏名又は名称】 オーセラ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090918

【弁理士】

【氏名又は名称】 泉名 謙治

【選任した代理人】

【識別番号】 100082887

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 利春

【選任した代理人】

【識別番号】 100072774

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 量三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 102809

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排ガス浄化触媒用ハニカム担体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

排ガスを浄化させる触媒を担持するためのハニカム担体であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石1～10質量部とを含有する混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

【請求項 2】

ハニカム担体が、壁厚0.05～0.6mm、セル密度15～124セル/cm²を有し、かつ隔壁の気孔率が20～50%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以下である請求項1に記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

【請求項 3】

前記触媒が、排ガス中のNO_xを除去するためのアルカリ金属又はアルカリ土類金属成分を含む請求項1又は2に記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

【請求項 4】

排ガスが、燃料をエンジン内に直接噴射する方式又は燃料を稀薄燃焼させる方式の自動車の排ガスである請求項1、2又は3に記載の排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

【請求項 5】

組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部、並びに組成式： (Na_yK_{1-y})

$AlSi_3O_8$ (式中、 $0 \leq y \leq 1$) で表わされるアルカリ長石を 1～10 質量部含有する原料混合物を調製し、該原料混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、 $1000 \sim 1700^\circ\text{C}$ にて焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

【請求項 6】

前記原料混合物に含まれる各成分の平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下である請求項 5 に記載の製造方法。

【請求項 7】

排ガスを浄化させる触媒を担持したハニカム担体に排ガスを接触させる排ガスの浄化方法であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ (式中、 $0 < x < 1$) で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおける Mg 、 Al 及び Ti の金属成分比と同様の金属成分比率で含む、 Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として 100 質量部と、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ (式中、 $0 \leq y \leq 1$) で表わされるアルカリ長石 1～10 質量部とを含有する混合物を $1000 \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガスの浄化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種の排ガス、特に、排ガス中に NO_x が含まれる、自動車用の排ガスを浄化する触媒を担持するための担体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

各種の燃焼排ガスの浄化装置のなかで、特に現在広く使用されている自動車排ガス浄化装置に使用される触媒を担持するためのハニカム担体に要求される主な特性は、所謂、耐熱性や耐熱衝撃性である。これは、排ガス中の未燃焼炭化水素や一酸化炭素の触媒酸化反応により急激な発熱が生じるために、 850°C 以上の高温度になるため、高い耐熱性が必要である。また、耐熱衝撃性は、このような

急激な発熱による温度上昇のために、ハニカム内に引き起こされる熱応力により亀裂や破壊に耐える性質である。耐熱衝撃性は、熱膨張係数が小さいほどその耐久温度差が大きい。

【0003】

このような耐熱性や耐熱衝撃性の要求のために、従来、ハニカム担体の材質としては、各種のセラミクスが提案されているものの、もっぱらコーゼライト材料が使用されている。コーゼライト材料が使用される主な理由は、コーゼライトが1400℃という高い耐熱性を有するとともに、セラミクスのなかでも熱膨張係数が極めて小さく、耐熱衝撃性が大きいことにある。

【0004】

しかしながら、ハニカム担体の材質としてコーゼライト材料は、耐熱性や耐熱衝撃性についてはかなり優れた性質を有するが、一方で、環境上の問題からその除去が急務とされる窒素酸化物 (NO_x) を含有する排ガスの浄化する触媒担体として使用される場合に重要な難点を有する。すなわち、排ガス中の NO_x の除去触媒として、通常、アルカリ金属やアルカリ土類金属成分を含む触媒が使用されるが、この場合、アルカリ金属やアルカリ土類金属の一部が、高温度下においては、担体であるコーゼライト内に浸透し、コーゼライトと反応する結果、コーゼライトの劣化を招くとともに、触媒の損失をもたらすために排ガス中の NO_x の除去の低下を引き起こす。これを防ぐために、触媒表面をシリカ (SiO_2) で被覆する方法などが提案されているが、余分の工程を必要とし、コストの上昇を余儀なくする。

【0005】

一方、燃費の向上や環境上の問題から、近年自動車の主流の燃焼方式になってきている、燃料をエンジン内に直接噴射する方式や燃料を稀薄燃焼させる方式では、排ガス中の NO_x の除去は、炭化水素や一酸化炭素よりも特に重要な問題になっている。このため、排ガスの浄化触媒を担持するハニカム担体は、その材質としてコーゼライトに代わる材料が切望されている。

【0006】

コーゼライト以外の材質として、特許文献1には、炭化ケイ素、窒化ケイ素

、ムライト、アルミニウムチタネート（チタン酸アルミニウム）、リチウムアルミニウムシリケートなどのセラミクスが羅列されているが、これらはいずれも上記ハニカム担体の材料としては不十分である。すなわち、炭化ケイ素、ムライトなどは熱膨張係数が大きく耐熱衝撃性が劣る。また、窒化ケイ素、リチウムアルミニウムシリケートなどは耐熱性の点で性能として不十分である。

【0007】

また、アルミニウムチタネートは、1700℃を越える高温下でも優れた安定性、極めて小さい熱膨張係数、及び優れた耐熱衝撃性を有する。しかし、一方においては、結晶構造の異方性が大きいために結晶粒界に熱応力によるズレが生じ易いため機械的強度が小さいという欠点がある結果、壁厚の薄いセル密度の大きいハニカムの製造は困難であり、また自動車などに搭載され、高温下で機械的振動の負荷がかかる排ガスフィルタとしての使用は困難である。さらに、これらのアルミニウムチタネートなどは、通常800～1280℃の温度範囲に分解領域を有し、このような温度範囲を含む領域で長時間継続使用できないという問題点を有す。

【特許文献1】WO01/037971号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特に、排ガス中にNO_xが含まれる、自動車用の排ガスを浄化する触媒を担持するための担体であって、耐熱性、耐熱衝撃性、機械的強度、及び熱分解耐性に優れ、かつアルカリ成分を含有する触媒に対する耐侵食性が高く、長期の使用でも劣化することのない耐久性に優れたハニカム担体、及びその製造方法を提供する。

【0009】

【課題を解決する手段】

本発明は、上記課題を解決するために、チタン酸アルミニウムマグネシウムに着目し鋭意検討したところ次の新規な知見を得た。すなわち、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に対して、特定のアルカリ長石を添加した混合物を焼成して得られる焼結体を使用したハニカム担体は、高い耐

熱性と低熱膨張性に基づく耐熱衝撃性を維持しながら、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体と異なり、大きい機械的強度、熱分解耐性を有するとともに、この焼結体は、 NO_x を除去する触媒として、アルカリ金属やアルカリ土類金属成分を含む触媒が使用する場合も従来のコーゼライト材料のように劣化することがなく、長期にわたり安定して使用できるという知見が得られた。

【0010】

かかる本発明は、上記新規な知見に基づいて完成されたものであり、次の要旨を有するものである。

(1) 排ガスを浄化させる触媒を担持するためのハニカム担体であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部と、並びに組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石1～10質量部とを含有する原料混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体。

(2) ハニカム構造触媒担体が、壁厚0.05～0.6mm、セル密度15～124セル/cm²を有し、かつ隔壁の気孔率が20～50%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である上記(1)に記載のハニカム担体。

(3) 前記触媒が、排ガス中の NO_x を除去するためのアルカリ金属又はアルカリ土類金属成分を含む、上記(1)又は(2)に記載の触媒担体。

(4) 排ガスが、燃料をエンジン内に直接噴射する方式又は燃料を稀薄燃焼させる方式の自動車の排ガスである、上記(1)、(2)又は(3)に記載のハニカム担体。

(5) 組成式： $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg、Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部、並びに組成式：(N

$a_y K_{1-y} Al Si_3 O_8$ (式中、 $0 \leq y \leq 1$) で表わされるアルカリ長石を 1～10 質量部含有する原料混合物を調製し、該原料混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、1000～1700℃にて焼成することを特徴とする排ガス浄化触媒用ハニカム担体の製造方法。

(6) 前記原料混合物に含まれる各成分の平均粒子径が $10 \mu m$ 以下である上記 (5) に記載の製造方法。

(7) 排ガスを浄化させる触媒を担持したハニカム担体に排ガスを接触させる排ガスの浄化方法であって、該ハニカム担体の材質が、組成式： $Mg_x Al_2(1-x) Ti(1+x) O_5$ (式中、 $0 < x < 1$) で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおける Mg 、 Al 及び Ti の金属成分比と同様の金属成分比率で含む、 Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として 100 質量部と、組成式： $(Na_y K_{1-y}) Al Si_3 O_8$ (式中、 $0 \leq y \leq 1$) で表わされるアルカリ長石 1～10 質量部とを含有する混合物を 1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体であることを特徴とする排ガスの浄化方法。

【0011】

本発明によるハニカム担体が、何故に、上記のように高い耐熱性と耐熱衝撃性を維持しながら、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体とは異なり、優れた機械的強度と熱分解耐性を有し、更には、 NO_x を含有する排ガスの浄化するアルカリ金属成分を含む触媒担体として使用される場合にも劣化しないかについては、必ずしも明確でないが、ほぼ下記の理由によるものと推測される。

【0012】

すなわち、本発明のハニカム担体の基本構造となるチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶は、その生成過程においてアルカリ長石が存在することにより、アルカリ長石が液相となる状態で成長されるために緻密な結晶が形成され機械的強度が向上する。また、アルカリ長石に含まれる Si 成分は、焼成によってチタン酸アルミニウムマグネシウムを形成する際にチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶格子に固溶するが、その際の Si の固溶形態には 6 配位で存在して結晶粒内部で固溶するものと、4 配位で存在して結晶粒表層部で固溶するものの 2 種

類が考えられる。これは NMR（核磁気共鳴）測定によってチタン酸アルミニウムマグネシウム結晶中の Si が 6 配位と 4 配位の 2 種類の状態で存在していることが観測された結果によっても裏付けられる。

【0013】

すなわち、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶粒の内部に固溶する Si は 6 配位で存在して 4 価であって、同じく 6 配位で 2 価の Mg とペアとなって、両者でトータル 6 価となり、隣接する 2 つの 6 配位で 3 価の Al（トータル 6 価）を置換する。この理由としては、電荷のバランスが保たれるためであることはもとより、イオン半径の相関からも説明できる。つまり Si^{4+} と Mg^{2+} のイオン半径はそれぞれ 0.54 Å と 0.86 Å、であり、両者の平均イオン半径は 0.70 Å となることから、 Al^{3+} のイオン半径の 0.68 Å と近似したものとなり、 Si^{4+} と Mg^{2+} のペアによる 2 つの Al^{3+} の占有はエネルギー的にも無理のない固溶状態になるためである。このように、Si と Mg の同時存在によって、チタン酸アルミニウムマグネシウムは高温下でも各カチオン間のイオンの拡散を抑制でき、安定な結晶構造をとるため、優れた熱分解耐性を発現するものと考えられる。

【0014】

一方、チタン酸アルミニウムマグネシウム結晶粒の表層部に固溶する Si は 6 配位としてではなく 4 配位で存在する。これは表層部の Si は酸素を共有する、いわゆる相手となるカチオンが少ないために、酸素の結合状態がより安定な 4 配位をとるためと考えられる。このように結晶粒の表層部に固溶する Si はチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶を擬似的にコーティングする状態となり、本発明のハニカム担体がアルカリ金属を含む触媒担体として使用される場合にも、高温下におけるアルカリ成分による担体への侵食に対して優れた耐食性を有することとなり、長時間使用しても劣化しない特性をもたらすと考えられる。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明では、上記ハニカム構造触媒担体の材質として、組成式： $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1-x)}\text{Ti}_{(1+x)}\text{O}_5$ （式中、式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウム

マグネシウムにおけるMg, Al及びTiの金属成分比と同様の金属成分比率で含む、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部、並びに組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石を1～10質量部含有する原料混合物を1000～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体を使用される。

【0016】

原料として用いる上記Mg含有化合物、Al含有化合物、及びTi含有化合物としては、焼成によりチタン酸アルミニウムマグネシウムを合成できる成分であれば特に限定なく使用できる。Mg含有化合物、Al含有化合物、及びTi含有化合物としては、それぞれ別の化合物でなくてもよく、2種以上の金属成分を含む化合物であってもよい。これらの原料化合物は、通常、アルミナセラミクス、チタニアセラミクス、マグネシアセラミクス、チタン酸アルミニウムセラミクス、チタン酸マグネシウムセラミクス、スピネルセラミクス、チタン酸アルミニウムマグネシウムセラミクスなどの各種セラミクスの原料として用いられるもののうちから適宜選択して用いればよい。このような化合物の具体例としては、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MgO などの酸化物、 $MgAl_2O_4$ 、 Al_2TiO_5 、 $MgTiO_5$ 、MgとTiを含む各スピネル型構造体などの2種類以上の金属成分を含む複合酸化物、Al、Ti及びMgからなる群から選ばれた1種又は2種以上の金属成分を含む化合物（炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩など）などを例示できる。

【0017】

Mg含有化合物、Al含有化合物、及びTi含有化合物の混合割合はこれらの化合物に含まれる金属成分の比率が、上記した組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおけるMg, Al及びTiの金属成分比と同様の比率、好ましくは同一の比率となるようにすればよい。このような割合で上記各化合物を混合して用いることによって、原料として用いた混合物における金属成分比と同様の金属成分比を有するチタン酸アルミニウムマグネシウムを得ることができる。

【0018】

本発明のハニカム担体を得る場合、上記したMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物に対して、添加剤としてアルカリ長石を加えることが必要である。アルカリ長石は、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結助剤であるとともに、チタン酸アルミニウムマグネシウムにSi成分を添加する役割を兼ねるものであり、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされる。式中、yは、 $0 \leq y \leq 1$ を満足し、 $0.1 \leq y \leq 1$ が好ましく、特に、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ であるものが好ましい。この範囲のy値を有するアルカリ長石は融点が低く、チタン酸アルミニウムマグネシウムの焼結促進に特に有効である。

【0019】

アルカリ長石の使用量は、原料として用いる、Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物の各化合物を酸化物に換算した合計値100質量部に対して1～10質量部程度とすればよく、好ましくは3～5質量部程度とするのが好適である。この場合の原料混合物を酸化物に換算した合計量とは、原料混合物中に含まれる水分や有機物を除去するための加熱処理を行った後、また、仮焼結を行った場合には、仮焼結後の本焼成前の質量とする。

【0020】

Mg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物を含む混合物にアルカリ長石を加えた原料混合物は、必要に応じて他の焼結助剤を加えて得られる焼結体の性質を改善できる。他の焼結助剤としては、例えば、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、 $MgCO_3$ 、 MgO などが挙げられる。

【0021】

上記の原料混合物は、十分に混合し、粉碎される。原料混合物の混合、粉碎については、特に限定的でなく既知の方法に従って行われる。例えば、ボールミル、媒体攪拌ミルなどを用いて行えばよい。原料混合物の粉碎の程度は、特に限定的でないが、平均粒子径が好ましくは $10\mu m$ 以下、特に好ましくは $1\sim 5\mu m$ が好適である。原料混合物は、二次粒子が形成されない範囲であればできるだけ小さい方が好適である。

【0022】

原料混合物には、好ましくは、成形助剤を配合することができる。成形助剤と

しては、結合剤、造孔剤、離型剤、消泡剤、及び解こう剤などの既知のものが使用できる。結合剤としては、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが好ましい。造孔剤としては、活性炭、コークス、ポリエチレン樹脂、でんぷん、黒鉛などが好ましい。離型剤としては、ステアリン酸エマルジョンなどが、消泡剤としては、 n -オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノールなどが、解こう剤としては、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどが好ましい。

【0023】

成形助剤の使用量については特に限定的ではないが、本発明の場合には、原料として用いるMg含有化合物、Al含有化合物及びTi含有化合物の各化合物を酸化物に換算した合計量100質量部に対して、いずれも固形物換算でそれぞれ以下の範囲とするのが好適である。すなわち、結合剤を好ましくは0.2～0.6質量部程度、造孔剤を好ましくは20～50質量部程度、離型剤を好ましくは0.2～0.7質量部程度、消泡剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度、及び解こう剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度用いるのが好適である。

【0024】

上記成形助剤を加えた原料混合物は混合、混練して押出し成形可能に可塑化したものを押出成形によりハニカム体に成形する。押出成形の方法については既知の方法が使用でき、ハニカムのセルの断面形状は、円形、楕円形、四角形、三角形のいずれでもよい。また、ハニカム体の全体の形態は円筒体、角筒体のいずれでもよい。成形されたハニカムは、好ましくは乾燥し、次いで1000～1700℃、好ましくは1250～1450℃にて焼成される。焼成雰囲気については特に限定がなく、通常採用されている空気中などの含酸素雰囲気が好ましい。焼成時間は、焼結が十分に進行するまで焼成すればよく、通常は1～20時間程度が採用される。

【0025】

上記焼成の際の昇温速度や降温速度についても特に制限はなく、得られる焼結体にクラックなどが入らないような条件を適宜設定すればよい。例えば、原料混合物中に含まれる水分、結合剤などの成形助剤を十分に除去するために急激に昇

温することなく、徐々に昇温することが好ましい。また、上記した焼成温度に加熱する前に、必要に応じて、好ましくは500～1000℃程度の温度範囲において、10～30時間程度の穏やかな昇温により仮焼結を行うことによって、チタン酸アルミニウムマグネシウムが形成する際におけるクラック発生の原因となる焼結体内の応力を緩和することができ、焼結体中のクラックの発生を抑制して緻密でかつ均一な焼結体を得ることができる。

【0026】

このようにして得られる焼結体は、組成式： $Mg_xAl_{2(1-x)}Ti_{(1+x)}O_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムを基本成分として、アルカリ長石に含まれるSi成分がチタン酸アルミニウムマグネシウムの結晶格子中に固溶したものとなる。このような焼結体は、上記したように、高い耐熱性と耐熱衝撃性を有し、かつ結晶構造が安定化されていることにより、優れた機械的強度及び熱分解耐性を有する焼結体となる。

【0027】

その結果、この焼結体からなるハニカム体は、壁厚が例えば0.05～0.6mm、セル密度が例えば15～124セル/cm²の薄壁ハニカム構造を有する。そして、隔壁の気孔率は例えば20～50%、熱膨張係数は例えば $3.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ 以下である。このハニカム体は、室温から1600℃程度の高温下においてもチタン酸アルミニウムマグネシウムの熱分解反応が抑制されて安定的に使用できる。

【0028】

上記ハニカム体は、炭化水素、一酸化炭素、NO_x、SO_xなどの有害成分を含む各種の排ガス、特に、排ガス中にNO_xが含まれる、自動車用の排ガスを浄化するための触媒の担体として使用される。特に、本発明のハニカム担体は、高温度においてアルカリに対して安定性を有するので、排ガス中にNO_xが比較的高濃度で含まれる、燃料をエンジン内に直接噴射する方式又は燃料を稀薄燃焼させる方式の自動車の排ガスに対して有効である。

【0029】

担体に対して担持させる触媒の種類としては、従来の炭化水素や一酸化炭素を

除去する所謂三元触媒など既知の種々のものが使用できるが、本発明では、排ガス中の NO_x を除去するためのアルカリ金属又はアルカリ土類金属成分を含む触媒に対して特に有効である。アルカリ金属又はアルカリ土類金属のなかでも、 NO_x 除去に効果的であるカリウムやバリウム、特にカリウムを含む触媒に対して本発明の担体は有効である。

【0030】

本発明のハニカム体に上記触媒を担持させる方法は既知の手段が採用される。触媒を担持させる場合、担持率を改善するために必要に応じて、比表面積の大きい材料、例えばアルミナやシリカを介在させることもできる。すなわち、ハニカム担体にアルミナやシリカを担持させ、該担持させたアルミナやシリカに触媒を担持することができる。触媒を担持したハニカム体は、適宜の保持材を使用して好ましくは缶体内に装備されて使用される。

【0031】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるべきではないことはもちろんである。

【0032】

実施例 1

易焼結性 α 型アルミナを26.7質量% (20モル%)、アナターゼ型酸化チタンを62.8質量% (60モル%)、及び天然鉱物として存在するペリクレーズ (periclase) 型の酸化マグネシウムを10.5質量% (20モル%) からなる混合物100質量部に対して、 $(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ で表されるアルカリ長石を4質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25質量部、解こう剤としてジエチルアミンを1質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール0.5質量部、及び造孔剤として、粒子径 $30\mu\text{m}$ 以下の活性炭35質量部を加えてボールミルで3時間混合後、 120°C の乾燥機で12時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

【0033】

得られた原料粉末を平均粒径 $5\mu\text{m}$ 程度に粉碎し、真空押出し成形機 (宮崎鉄

工社製) を使用して押出し成形し、壁厚 0.1 mm、セル密度 93 セル/cm² の断面四角セル形状を有する直径: 129 mm、長さ: 150 mm の円筒形のハニカム体を得た。このハニカム体を乾燥した後、1400℃にて4時間大気中で焼成した。その後、放冷することにより焼結体を得た。

【0034】

比較例 1

アルカリ長石を使用しないほかは実施例 1 と全く同様にしてチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体からなるハニカム形状の焼結体を得た。

【0035】

比較例 2

ハニカムフィルタの材料として、コージェライト粉末 (2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂) を使用し、これから既存の方法で実施することにより実施例 1 と同形状のハニカムを作製した。

【0036】

[ハニカム焼結体についての特性試験]

上記の実施例 1、及び比較例 1、2 のハニカム焼結体について、気孔率 (%)、室温から 800℃における熱膨張係数 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)、水中投下法による耐熱衝撃抵抗 (℃)、軟化温度 (℃)、及び圧縮強度 (MPa) を測定し、その結果を表 1 に示した。なお、気孔率は、JIS R1634、熱膨張係数は、JIS R1618、耐熱衝撃抵抗は、JIS R1648、軟化温度は、JIS R2209、圧縮強度は、JIS R1608 に準拠する方法で測定した。なお、圧縮強度については、各ハニカム焼結体から、筒断面の縦、横のセル数がいずれも 5 セルで長さ方向が 15 mm の角筒状の検体を切り出し、これを (A) 長さ軸方向 (axial)、(B) 垂直方向 (tangential)、(C) 長さ軸に 45 度の斜めの方向 (diagonal) の 3 方向から測定した。

【0037】

【表 1】

| | 気孔率 (%) | 熱膨張係数 ($10^{-6}K^{-1}$) | 耐熱衝撃抵抗 ($^{\circ}C$) | 軟化温度 ($^{\circ}C$) | 圧縮強度 (MPa) | | |
|-------|------------|------------------------------|---------------------------|-------------------------|------------|------|------|
| | | | | | (A) | (B) | (C) |
| 実施例 1 | 34 | 1.0 | 850 | 1580 | >14 | >3 | >2 |
| 比較例 1 | 35 | 0.2 | 860 | 1600 | >9 | >1.5 | >0.8 |
| 比較例 2 | 35 | 0.6 | 650 | 1320 | >10 | >1.3 | >0.2 |

【0038】

[熱分解耐性試験]

実施例 1 のハニカムフィルタからいずれも縦 10 mm×横 10 mm×長さ 10 mm の試験片を切り出し、1100 $^{\circ}C$ の高温雰囲気中に保持し、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%) の経時変化を調べることにより熱分解耐性試験を行った。

【0039】

なお、チタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率は、X線回折測定 (XRD) のスペクトルから以下の方法により求めた。

まず、チタン酸アルミニウムマグネシウムが熱分解するときに $MgAl_2O_4$ (スピネル) と TiO_2 (ルチル) を生じるので、ルチルの (110) 面の回折ピークの積分強度 ($I_{TiO_2(110)}$) とチタン酸アルミニウムマグネシウムの (023) 面の回折ピークの積分強度 ($I_{MAT(023)}$) を用いてチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比 R を下記式より求めた。

$$R = I_{MAT(023)} / (I_{MAT(023)} + I_{TiO_2(110)})$$

更に、1100 $^{\circ}C$ における熱処理を行う前の焼結体についても同様の方法でチタン酸アルミニウムマグネシウムのルチルに対する強度比 R_0 を求めた。次いで、上記方法で求めた R と R_0 を用いて、下記式よりチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α (%) を求めた。

$$\alpha = (R / R_0) \times 100$$

【0040】

実施例 1 と比較例 1 の各焼結体についてのチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α の経時変化を図 1 にグラフとして示す。図 1 から明らかなように、実

施例 1 の焼結体は、比較例 1 の焼結体に比べてチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α が長時間に渡って高く維持され、熱分解耐性に優れることがわかる。

【0041】

[ハニカム体の耐アルカリ性試験]

自動車用排ガスの NO_x の除去触媒であるカリウム含有触媒に対するハニカム体の耐食性を調べるために以下の試験を行った。なお、自動車用排ガスのハニカム担体の使用温度は、室温から 850°C の範囲であり、また、カリウム含有触媒のカリウム濃度はそれほど高い濃度ではないが、本試験では、濃度 1 モル/リットルの硝酸カリウム水溶液に漬浸、乾燥した試験片を、温度 900°C に保持された炉に長時間保持するという、厳しい条件での加速試験を行った。

【0042】

[試験方法]

実施例 1 と比較例 2 のそれぞれのハニカム体から断面が 30 mm 角で長さ 50 mm の試験片を切り出し、この試験片を濃度 1 モル/リットルの硝酸カリウム水溶液中に室温で $10 \sim 60$ 分間浸漬した。次いで、該試験片を 70°C にて 1 時間乾燥させた。乾燥させたハニカム体を内径 5 cm 、長さ 42 cm の管状炉に挿入し、該管状炉中に 10% の水分を含む空気を 25 cc/分 にて流入させながら、下記の条件にて所定の時間保持した。その後に管状炉から取り出したハニカム体について XRD 測定を行い、ハニカム体材料の変質について調べた。なお、管状炉中に流入させる 10% の水分を含む空気は、 60°C に制御された水槽に空気を通過させることにより調製した。試験の結果を表 2 に示す。

保持条件

炉内温度: 900°C 、 炉の昇温、降温速度: 100°C/時間

保持時間 : 50 時間、 100 時間、 150 時間、 200 時間

【0043】

【表 2】

| | 保 持 時 間 | | | |
|----------------|---------|---|------------------|------------------|
| | 50時間 | 100時間 | 150時間 | 200時間 |
| 実施例1の ハニカム体 | 変化なし | 変化なし | 変化なし | 変化なし |
| 比較例2の ハニカム体 | 変化なし | $2\theta = 28^\circ$ 付近にKAl SiO ₄ のピー クが見られた。 | ピークの成長 が見られた。 | ピークの成長 が見られた。 |

表2の結果から明らかなように、実施例1のハニカム体は、比較例2のハニカム体に比較してカリウムに対して大きな耐食性を有することがわかる。

【0044】

【発明の効果】

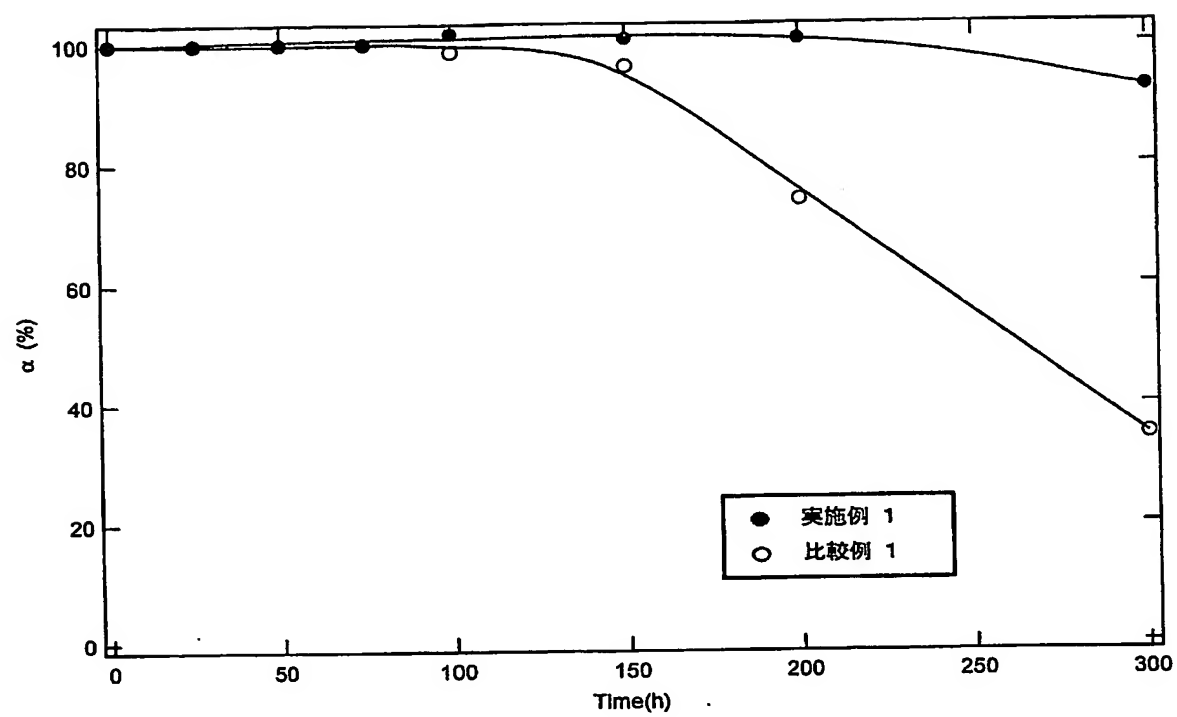
本発明のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体からなるハニカム担体は、高い耐熱性と低熱膨張性に基づく耐熱衝撃性を維持しながら、従来のチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体とは異なり、大きい機械的強度、及び耐熱分解性を有し、さらに触媒に対する耐食性に優れる。この結果、固定体及び移動体のいずれの燃焼源からの排ガス、特に、排ガス中にNO_xが含まれる、自動車用の排ガスを浄化する触媒を担持するための担体として有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1と比較例1の各焼結体についてのチタン酸アルミニウムマグネシウムの残存率 α の経時変化を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【発明の課題】 特に NO_x 含有する自動車用排ガス等を浄化用触媒を担持するための、耐熱性、耐熱衝撃性、機械的強度及び耐熱分解性に優れ、かつ触媒に対する耐食性が大きく、長期間安定して使用できるハニカム担体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 ハニカム体の材質が、組成式： $\text{Mg}_x\text{Al}_{2(1+x)}\text{TiO}_5$ （式中、 $0 < x < 1$ ）で表わされるチタン酸アルミニウムマグネシウムにおける Mg 、 Al 及び Ti の金属成分比と同様の金属成分比率で含む、 Mg 含有化合物、 Al 含有化合物及び Ti 含有化合物を含む混合物を酸化物換算量として100質量部と、並びに組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石1～10質量部とを含有する原料混合物から形成された成形体を1000～1700℃で焼成されたチタン酸アルミニウムマグネシウム焼結体である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-203271 |
| 受付番号 | 50301256139 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第三担当上席 0092 |
| 作成日 | 平成15年 7月30日 |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月29日

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 0C-2
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-203271
【承継人】
【識別番号】 500472154
【氏名又は名称】 オーセラ株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100090918
【弁理士】
【氏名又は名称】 泉名 謙治
【承継人代理人】
【識別番号】 100082887
【弁理士】
【氏名又は名称】 小川 利春
【承継人代理人】
【識別番号】 100072774
【弁理士】
【氏名又は名称】 山本 量三
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 102809
【納付金額】 4,200円
【提出物件の目録】
【物件名】 持分譲渡証書 1
【援用の表示】 特願 2003-196119 出願人名義変更届に添付のものを援用する。
【物件名】 委任状 1
【援用の表示】 特願 2003-196119 出願人名義変更届に添付のものを援用する。

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2003-203271 |
| 受付番号 | 50400263803 |
| 書類名 | 出願人名義変更届 |
| 担当官 | 角田 芳生 1918 |
| 作成日 | 平成16年 3月25日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|----------|--|
| 【提出日】 | 平成16年 2月18日 |
| 【承継人】 | |
| 【識別番号】 | 500472154 |
| 【住所又は居所】 | 大阪府大阪市中央区内本町2丁目1番19号 |
| 【氏名又は名称】 | オーセラ株式会社 |
| 【承継人代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100082887 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 山本・小川・泉名特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 小川 利春 |
| 【承継人代理人】 | |
| 【識別番号】 | 100072774 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 山本・小川・泉名特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 山本 量三 |
| 【承継人代理人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 100090918 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル 山本・小川・泉名特許事務所 |
| 【氏名又は名称】 | 泉名 謙治 |

特願 2 0 0 3 - 2 0 3 2 7 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 2 1 9 3 7 5 3]

| | |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 2 年 9 月 1 0 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 兵庫県加古川市上荘町国包 7 8 5 番地の 1 |
| 氏 名 | 福田 勉 |

特願 2003-203271

出願人履歴情報

識別番号

[595044029]

1. 変更年月日

2003年 4月 3日

[変更理由]

住所変更

住 所

京都府宇治市槇島町目川52番地 朝日プラザ向島南105号

氏 名

福田 匡洋

特願 2003-203271

出願人履歴情報

識別番号

[599147115]

1. 変更年月日

2003年 4月 3日

[変更理由]

住所変更

住 所

兵庫県加古川市上荘町国包785-1

氏 名

福田 匡晃

特願 2003-203271

出願人履歴情報

識別番号

[500472154]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

2000年10月11日
新規登録
大阪府大阪市内本町2丁目1番19号
オーセラ株式会社